Ueber einige

# Derivate des Benzylidenanilins

und der

# Phenylanilidoessigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

**hohen philosophischen Fakultät**

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

**Bruno Bruhn**

aus Sonderburg (Schleswig-Holstein).

München.

Buchdruckerei von M. Ernst.

1897.

Ueber einige

# Derivate des Benzylidenanilins

und der

# Phenylanilidoessigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

**hohen philosophischen Fakultät**

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

**Bruno Bruhn**

aus Sonderburg (Schleswig-Holstein).

**München.**

Buchdruckerei von M. Ernst.

1897.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den hochgeschätzten Herren Professor **Dr. W. von Miller** und Privatdocent **Dr. J. Plöchl** auf deren Anregung und unter deren liebenswürdiger Leitung die Arbeit unternommen wurde, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553806_0075

# Einleitung.

Bei den Untersuchungen W. von Millers und J. Plöchls über die Stereoisomerie der Stickstoffverbindungen wurde eine durch Kondensation von Acetaldehyd (2 Mol.) mit as-m-Xylidin (1 Mol.) bei Gegenwart von Salzsäure entstehende Verbindung [1]) von der Formel

$$C_6 H_3 (CH_3)_2 NH. CH \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CHO \end{matrix}$$

gefunden, die in zwei miteinander isomeren Formen entstand. Da die Isomerie dieser beiden Körper wegen ihrer Inaktivität gegen das polarisierte Licht nicht auf das Vorhandensein des in ihnen befindlichen asymmetrischen Kohlenstoffatoms zurückzuführen war, ein verschiedener Grad von Polymerie aber durch Molekulargewichtsbestimmungen ausgeschlossen ist, und prägnante Unterschiede im chemischen Verhalten den Grund der Isomerie auch durch einen Dimorphismus nicht erklären liessen, so blieb nur übrig, die Isomerie der Körper auf die asymmetrische Bindung der drei Valenzen des Stickstoffatoms an drei verschiedene Reste zurückzuführen und die Konfiguration der optischen

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. B. 29, 1462.

Inaktivität halber so zu denken, dass die drei Stickstoffvalenzen in einer Ebene, aber ungleich weit voneinander entfernt liegen, und dass die wechselnde Nachbarstellung verschiedener Reste die Isomerie veranlasste, wie das an oben citierter Stelle des Näheren auseinandergesetzt ist.

Es hatte sich bei diesen Versuchen gezeigt, dass die von aliphatischen Aldehyden abgeleiteten Schiffschen Basen mit ihres Gleichen sowohl, als auch mit Aldehyden der aliphatischen Reihe sehr leicht analog der Aldolsynthese sich kondensieren, dass also namentlich, was die Beweglichkeit des einen Methylwasserstoffatoms anlangt, eine grosse Analogie mit den Aldehyden, aus denen sie selbst entstanden, sich zeigt, eine Analogie, die sich schon früher in ihrer Anlagerungsfähigkeit für Blausäure, Schwefelwasserstoff und Natriumbisulfit gefunden hatte. Es lag daher nahe, bei der Aufsuchung weiteren experimentellen Materials für die beschriebene Art der Isomerie des Stickstoffs zu untersuchen, ob die Anhydroverbindungen der aromatischen Reihe ein ähnliches Verhalten an den Tag legen würden, d. h. ob ihnen die den aromatischen Aldehyden eigene Benzoinreaktion zukomme.

Um dies zu untersuchen, wurde neben andern auch die vorliegende Arbeit unternommen, deren spezielle Aufgabe es war, das Verhalten des Benzylidenanilins in dieser Richtung zu studieren.

Es muss vorausgeschickt werden, dass die Versuche, wie in einem früheren Falle [1]) nicht zu dem erwarteten Ergebnisse führten, dass vielmehr, ohne dass die

---

[1]) Berl. Ber. B. 29 pag. 1729 ff.

ursprünglich gesuchten Verbindungen gefasst werden konnten, andere Produkte entstanden, als es die Analogie mit der Benzoinreaktion erwarten liesse. Trotzdem bieten andre bei diesem Versuche erhaltene Körper genügendes Interesse, um eine genauere Beschreibung ihrer Entstehung und ihrer Eigenschaften zu rechtfertigen. Die von v. Miller und Plöchl [1]) bereits publicierten Resultate ihrer Untersuchung über die Einwirkung von Cyankalium auf Benzylidentoluidin treffen übrigens im Grossen und Ganzen auch auf den Verlauf der Reaktion beim Benzylidenanilin zu.

---

[1]) Berl. Ber. B. 29 pag. 1729 ff.

# Experimenteller Teil.

## I.

### Einwirkung von Cyankalium auf Benzylidenanilin.

90 gr Benzylidenanilin wurden in 750 gr 96-procentigem Alkohol gelöst und mit 30 gr Cyankalium, in wenig Wasser gelöst, am Rückflusskühler gekocht. Es entwich Ammoniak, und der Geruch nach Isonitril wurde bemerkbar, während die anfangs gelbe Farbe der Lösung in Rotbraun überging. Nach zweistündigem Kochen wurde das Reaktionsprodukt in ein Becherglas umgegossen. Am nächsten Tage war eine Krystallisation erfolgt. Die Krystalle wurden abfiltriert und mit kaltem Alkohol gewaschen, wodurch sie rein weiss wurden. Da sie noch sehr kalihaltig waren, wurden sie mit heissem Wasser öfters digeriert, und dann, da noch immer Spuren von Asche beim Verbrennen auf dem Platinblech verblieben, mit ganz verdünnter Essigsäure behandelt. Der Körper hält das Kali äusserst hartnäckig zurück und suspendiert sich in heissem Wasser ausserordentlich feinpulvrig, so dass ein schlecht zu filtrierender Brei entsteht, dessen Reinigung wegen des häufigen Filtrierens und Digerierens mit erheblichen Verlusten verbunden

ist. Als der Körper aschefrei war, schmolz eine Probe bei 233°. In kochendem Alkohol blieb die Hauptmenge ungelöst; auch nach längerem Auskochen wurden nur geringe Mengen eines zwischen 221° bis 235° schmelzenden Körpers gelöst. Die ungelöste Hauptmenge schmolz bei 240°. Die Substanz war unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und gegen kalte Alkalien und Säuren indifferent. Aus kochendem Nitrobenzol liess sie sich umkrystallisieren, wobei der Schmelzpunkt in die Höhe ging, und zwar nach zweimaligem Umkrystallisieren auf 248°. Die stark alkalihaltige alkoholische Mutterlauge der nach der Hauptreaktion entstandenen Krystallisation wurde auf dem Wasserbade bei absteigendem Kühler eingeengt und dann in viel Wasser gegossen, wodurch eine gebliche harzige Fällung entstand, die bald zu einer schmierigen rötlichen Masse wurde. Dieselbe wurde öfters mit warmem Wasser digeriert, wobei der Geruch nach Isonitril und Benzaldehyd wahrnehmbar war. Durch darauf folgendes Behandeln mit Aether wurde dem harzigen Kuchen unverändertes Benzylidenanilin (Sm. P. 51) entzogen, während ein gelbliches Pulver zurückblieb, das in kochendem Alkohol zum grössten Teil in Lösung ging. Der geringe unlösliche Rückstand schmolz bei 235°. Beim Erkalten der heiss filtrierten Lösung schieden sich farblose, bei 207° schmelzende Prismen ab. Nach nochmaligem Krystallisieren aus Alkohol ging der Schmelzpunkt auf 208°. Der Körper war ebenfalls unlöslich in kalten Alkalien und Säuren. Das dekantirte Wasser, welches noch die wasserlöslichen Bestandtheile des Hauptreaktionsproduktes und viel Alkali enthielt, wurde mit Salzsäure versetzt, was

eine voluminöse, beim Rühren schnell flockig werdende, nicht harzige Fällung von gelblicher Färbung zur Folge hatte, die in heissem Alkohol, ferner in heisser Sodalösung und Ammoniak löslich war, also sauren Charakter zeigte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolz der Körper bei 194°.

Es waren also bei der ersten Reaktion von Cyankalium auf Benzylidenanilin entstanden und isoliert worden:

1) ein indifferenter Körper vom (vorläufigen) Sm. P. 248°,
2) ein indifferenter Körper von Sm. P. 208°,
3) eine Säure von Sm. P. 194°,
4) unverändertes Benzylidenanilin.

Die Ausbeuten waren indess so mangelhaft, dass das erhaltene Material zunächst für eine genauere Untersuchung nicht ausreichte; andrerseits war die Menge des unveränderten Benzylidenanilins recht bedeutend gewesen.

Es wurde daher der Versuch wiederholt, und zwar mit 181 gr Benzylidenanilin, 50 gr Cyankalium in $1^3/_4$ Liter Alkohol (80 %-ig). Die Reaktionsdauer wurde dieses Mal unter zeitweisem Nachgiessen von je 5 gr Cyankali in koncentrierter wässriger Lösung auf 40 Stunden ausgedehnt. Das heisse Produkt wurde dann direkt in Wasser gegossen. Die entstandene Fällung wurde filtriert und öfters mit schwach angesäuertem Wasser bis zum beginnenden Kochen erwärmt. Als eine Probe des dann abfiltrierten Körpers aschefrei verbrannte, was erst nach sehr häufigem Reinigen gelang, wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Ungelöst blieben 40 gr weisses bei 241° schmelzendes

Pulver. Eine in heissem Eisessig gelöste Probe schmolz nach dem Auskrystallisieren bei 200° und war jetzt in Alkohol löslich. Eisessig bewirkte also eine Veränderung (von der später die Rede sein soll) und konnte nicht als Lösungsmittel zum Umkrystallisieren benutzt werden. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus kochendem Nitrobenzol war der Schmelzpunkt glatt bei 249°. Die zweite Krystallisation aus der Mutterlauge schmolz ebenfalls bei 249°. Da vor jeder Prüfung das sehr zähe anhaftende Nitrobenzol durch häufiges Kochen mit Alkohol entfernt werden musste, und die Mutterlaugen nur sehr geringe Ausbeuten lieferten, so gestaltete sich diese Arbeit als ziemlich verlustreich und langwierig.

Aus dem heiss filtrierten zum Auskochen der Hauptfällung verwandten Alkohol schieden sich beim Erkalten gelbliche Krystalle aus (Sm. P. 198°. Ausbeute 17 gr), die nach weiterem Umkrystallisieren einheitlich und farblos waren, und bei 208° schmolzen. Die Mutterlaugen wurden vereinigt und zum Verdunsten gestellt. Es blieben zurück ölige Schmieren, in denen nach mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte eine Krystallisation stattgefunden hatte, die nach der Reinigung und Umkrystallisation noch 4 gr des bei 208° schmelzenden Körpers ergab. Der recht beträchtliche Rest der Schmieren wurde dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei Anilin und Phenylisonitril überdestillierten, während im Rückstand ein sprödes Harz blieb.

Aus dem stark alkalihaltigen Wasser, in welches das Hauptreaktionsprodukt gegossen worden war, liess sich auf Zusatz von Salzsäure eine Menge von 22 gr

(als trocknes Rohprodukt) der erwähnten Säure abscheiden. Dieselbe wurde zunächst mit heisser Sodalösung gelöst und nach dem Filtrieren nochmals gefällt, dann aus heissem Alkohol, zuletzt aus Aceton umkrystallisiert. Die ersten Krystallisationen zeigten in Lösung eine rot-grüne Fluorescenz, die aber wohl Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Bei 194° war der Schmelzpunkt konstant. Beim Schmelzen erfolgte Zersetzung (Kohlensäureentwicklung).

Der Körper vom Sm. P. 208° krystallisiert aus heissem Alkohol in farblosen rhombischen Prismen aus heissem Benzol in farblosen Säulen, die beim Trocknen an der Luft verwittern und ihren Glanz verlieren.

Er ist unlöslich in Aether, etwas löslich in Alkohol-Aether, leichter löslich in heissem Alkohol und Benzol, unlöslich in Aceton. Der bei 105° getrocknete Körper gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

I.

0,2465 gr Substanz gaben
0,7292 gr Kohlensäure und
0,1291 gr Wasser.

II.

0,2957 gr Substanz gaben
0,8700 gr Kohlensäure und
0,1576 gr Wasser.

0,2414 gr Substanz gaben
20,0 ccm Stickstoff bei
21° C. und
728 mm Barometerstand.

Gefunden:

I.

80,07 % C
5,84 % H
8,92 % N

II.

80,24 % C
5,92 % H

Daraus berechnet sich die Bruttoformel aus:

$C_{21}$ $H_{18}$ $N_2$ O

Diese würde verlangen:

Berechnet:

80,25 % C
5,73 % H
8,92 % N

Der bei 249° schmelzende Körper ist unlöslich in Aether, Aceton, Chloroform, Tolnol, Benzol, Ligroin, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, ziemlich löslich in kochendem Amylalkohol und kochendem Nitrobenzol, leicht löslich in heissem Eisessig. Er ist äusserst schwierig zu trocknen, da die in Frage kommenden Lösungsmittel sehr hartnäckig anhaften, und nur durch häufig wiederholtes Auskochen mit Alkohol verdrängt werden. Aus Nitrobenzol krystallisiert der Körper in weissen mikroskopischen, zu Warzen gruppierten Nädelchen. Die zur Analyse benutzte Substanz wurde 3mal mit Aether digeriert und 4mal mit Alkohol ausgekocht, dann bei 105° getrocknet. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2155 gr Substanz gaben
0,6329 gr Kohlensäure und
0,1120 gr Wasser,

0,2204 gr Substanz gaben
18,5 ccm Stickstoff bei
21 ° Celsius und
726 mm Barometerstand,

also Gefunden:

80,10 % C
5,79 % H
9,01 % N

Daraus berechnet sich die gleiche Bruttoformel, wie die des bei 208 ° schmelzenden Körpers:

$C_{21}\ H_{18}\ N_2\ O$,

welche verlangte:

Berechnet:

80,25 % C
5,73 % H
8,92 % N

Die beiden Körper sind also isomer.

Die Säure vom Sm. P. 194° krystallisiert aus heissem Alkohol in farblosen feinen Nadeln, aus Aceton in festeren glänzenden Säulen. Der Körper ist schwierig bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen. Diese wird erst bei einer Temperatur von 120° erreicht, was auf einen Gehalt an fest gebundenem Lösungsmittel schliessen lässt und geeignet ist, erhebliche Täuschungen hervorzurufen, zumal da zwischen 100 und 105° die Gewichtskonstanz fast erreicht ist, während über 110° plötzlich ein Gewichtsverlust von mehreren Procenten eintritt.

Die Analyse des vollständig getrockneten Körpers gab folgende Zahlen:

0,2926 gr Substanz gaben
0,7890 gr Kohlensäure und
0,1480 gr Wasser.

0,1782 gr Substanz gaben 12,9 ccm Stickstoff bei 728 mm Barometerstand und 22° Celsius.

Gefunden:
73,47 % C
5,62 % H
7,76 % N

Daraus berechnet sich die Bruttoformel $C_{22} H_{20} N_2 O_3$.

Diese verlangt:

Berechnet:
73,34 % C
5,55 % H
7,78 % N

Die empirische Formel der Säure ist also gegen die der beiden isomeren Körper vom Sm. P. 208° und 249° um die Gruppe H C00 H vermehrt. Es war also wahrscheinlich, dass an jene Blausäureanlagerung stattgefunden hatte und so das Nitril der Säure entstanden und unter der Wirkung des alkoholischen Alkalis Verseifung eingetreten war. Die Richtigkeit dieser Annahme hat sich im weiteren Verlaufe der Untersuchung bestätigt.

---

## Umwandlung der beiden isomeren Körper in einander.

Da die Analyse die Isomerie der Körper vom Sm. P. 208° und 249° ergeben hatte, so war es

wünschenswerth, zu erfahren, ob sie sich in einander überführen liessen, was ja durch geeignete Mittel bei Isomeren zu bewerkstelligen sein musste. Es wurden daher 10 gr des hochschmelzenden Körpers mit einer Lösung von 10 gr Kalihydrat in 100 gr Alkohol 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es erfolgte bald Lösung. Das Produkt wurde noch heiss in viel Wasser gegossen, die Fällung filtriert und mit schwach essigsaurem Wasser einige Male gekocht. Nachdem alles Kali entfernt war, wurde die weisse Masse mit einer Mischung von 2/3 Alkohol und 1/3 Aether digeriert.

Das Filtrat ergab nach dem Verdunsten schmutzige Krystalle von Sm. P. 200°. Das Ungelöste wurde mit Alkohol ausgekocht. Der hierzu benutzte Alkohol schied nach dem Filtrieren beim Erkalten eine geringe Menge bei 204° schmelzender Krystalle aus. Beide Krystallisationen wurden zusammengegeben und zeigten nach nochmaligem Lösen und Krystallisieren den Sm. P. 208°. Ausbeute 3 gr. Aus der Mutterlauge der zweiten Krystallisation des zum Auskochen benutzten Alkohols wurde eine geringe Menge eines in gelben Prismen krystallisierenden bei 139° schmelzenden Körpers erhalten, dessen geringe Ausbeute aber eine weitere Untersuchung unmöglich machte. Der in Alkohol unlösliche Rest schmolz bei 249°, war also unveränderter hochschmelzender Körper.

5 gr des niedrig (208°) schmelzenden Körpers wurden mit 30 gr 10-procentiger alkoholischer Kalilauge erwärmt, wobei der Körper gelöst wurde. Durch Eingiessen in Wasser entstand eine gelbliche Fällung, die wie oben gereinigt und dann mit Alkohol

ausgekocht wurde. Es gelang auf diese Weise 2 gr des bei 249° schmelzenden neben 1 gr unveränderten bei 208° schmelzenden Körpers zu isoliren. 5 gr des bei 208° schmelzenden Körpers wurden im Oelbade mehrere Stunden auf 208° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze zu einer weissen krystallinischen Masse. Dieselbe wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht und zeigte dann den Sm. P. 249°. Aus dem Alkohol konnten nur Spuren von weissen Krystallen erhalten werden. Lässt man die Temperatur im Oelbade über 240° steigen, so resultiert ein Körper, der erst bei 290° zu schmelzen beginnt. Es hat also eine tiefergehende Veränderung zu einer neuen, bisher noch nicht weiter untersuchten Substanz stattgefunden, die gleichfalls in Alkohol selbst beim dauernden Kochen nicht löslich ist.

Zu diesen Umlagerungen gehört auch die Einwirkung von Eisessig auf den hochschmelzenden Körper, welcher deswegen nicht aus Eisessig umkrystallisiert werden konnte. 10 gr des bei 249° schmelzenden Körpers wurden mit Eisessig gekocht, bis Lösung eintrat. Beim Erkalten schieden sich feine Krystalle aus, die beim Filtrieren der Lösung plötzlich auf dem Filter so vermehrt wurden, dass die Lösung erstarrte, und nur wenig flüssiges Lösungsmittel abzusaugen war. Es wurde dann mit allmählich immer mehr durch Wasser verdünnten Teilen von Eisessig gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeiten enthielten nach dem Eindampfen nur Schmieren in geringer Menge und einige sehr kleine Krystalle. Die gewaschene und getrocknete Hauptmenge (9 gr) wurde mit Alkohol gekocht. Zurückblieb ein weisser feinpulvriger Körper,

der nach dem Trocknen bei 250° schmolz, also wohl völlig reiner hochschmelzender Körper war. Aus der Lösung in heissem Alkohol krystallisirte der bei 208° schmelzende Körper aus, (4 gr), der durch krystallographische Untersuchung und dadurch, dass er beim Erhalten auf seiner Schmelztemperatur in den bei 249° schmelzenden Isomeren überging, sich als identisch erwies mit dem bereits beschriebenen bei 208° schmelzenden Körper. Die Isomerie der beiden Körper ist demnach ausser Zweifel gestellt. Molekulargewichtsbestimmungen waren wegen teilweiser Verschmierung der Körper durch die Lösungsmittel nicht angängig.

Was nun den Vergleich mit der Benzoinreaktion anlangt, so hatte der Versuch ein negatives Resultat gehabt. Nach dieser hätte das Anilanilidobenzoin von der Formel

$$C_6H_5CH \quad NH\,C_6H_5$$
$$\vdots$$
$$C_6H_5C : NC_6H_5$$

oder $C_{26}H_{22}N_2$ entstehen müssen, von dem sich unsre beiden Isomeren schon durch ihren Sauerstoffgehalt unterscheiden. Letzterer, sowie die Bildung von Phenylisonitril legten die Annahme nahe, dass zur Bildung obiger Körper eine Spaltung eines Teils des Benzylidenanilins unter Wasseraufnahme in Anilin und Benzaldehyd stattfinden musste. Das Anilin würde dann mit dem Cyankalium, resp. der durch dessen Verseifung gebildeten Ameisensäure unter Ammoniakentwicklung und Isonitrilbildung reagirt haben und der gebildete Benzaldehyd hätte sich unter dem kondensierenden Einfluss überschüssigen Cyankaliums an ein

weiteres Molekül Benzylidenanilin anlagern können, so dass Anilidobenzoin $C_6H_5CH(NHC_6H_5)(C_6H_5CO)$ oder $C_{20}H_{17}NO$ entstände. Diese Formel ist aber von der Bruttoformel der beschriebenen Körper durch die Elemente der Blausäure unterschieden. Es geht daraus hervor, dass das Cyankalium nicht nur kondensierend (durch Anlagerung und Wiederabspaltung) wie bei der Benzoinbildung wirkt, sondern dass es dauernd in die Verbindung eintritt. Unter diesen Gesichtspunkten erschien es ferner wahrscheinlich, dass die Bildung der beiden indifferenten Isomeren auch bei Einwirkung molekularer Mengen Benzaldehyd und Benzylidenanilin auf einander unter Zusatz von etwas mehr als der molekularen Menge Cyankalium vor sich ginge. Die hierüber angestellten Versuche ergaben die Richtigkeit dieser Erwägungen und sollen in Folgendem beschrieben werden.

---

**Einwirkung von Cyankali auf molekulare Mengen von Benzaldehyd und Benzylidenanilin in alkoholischer Lösung in der Hitze.**

90 gr Benzylidenanilin und 53 gr Benzaldehyd wurden in 1 Liter Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 50 gr Cyankali eine Stunde lang gekocht. Es entwich Ammoniak. Am nächsten Tage war eine bedeutende Krystallisation abgeschieden. Dieselbe wurde abfiltriert und durch wiederholtes Kochen mit ganz schwach angesäuertem Wasser vom Kali befreit. Es bedurfte eines 14maligen

Kochens und Filtrierens des ausserordentlich feinpulvrigen, daher schlecht filtrierbaren Körpers, bis eine Probe aschefrei verbrannte. Dieselbe schmolz bei 241 °.

Es waren nach dieser Reinigung noch 25 gr vorhanden. Durch 2maliges Umkrystallisieren nach der bereits erwähnten recht umständlichen Methode war der Sm. P. 249 ° erreicht. Durch Kochen mit Eisessig und Umkrystallisieren aus Alkohol konnte der Körper vom Sm. P. 208 ° erhalten werden. Die Krystallisation, die sich aus dem Hauptprodukt abgeschieden hatte, war also das Kalisalz des beschriebenen bei 249 ° schmelzenden Körpers gewesen. Die alkoholische Mutterlauge wurde eingeengt und dann in viel Wasser gegossen. Es erfolgte eine harzige Fällung, die mehrmals mit Wasser digeriert und darauf mit mehreren Portionen einer Mischung von Alkohol und Aether geschüttelt wurde. Von dem Ungelösten wurde abfiltriert, und dieses erwies sich nach der üblichen Reinigung durch Auskochen mit Alkohol noch als hochschmelzender (bei 249 °) Körper. Ausbeute 4 gr.

Die alkoholisch-aetherische Lösung wurde durch Abdestillieren des Aethers eingeengt, wobei ölige Schmieren zurückblieben, von denen die in ihnen enthaltenen krystallisierbaren Körper durch Lösungsmittel schlecht zu trennen sind. Sie wurden daher der Destillation mit Wasserdampf ausgesetzt, bis das übergehende Wasser keine Trübung mehr zeigte. Es gingen Benzaldehyd und Anilin über, die sich zum Teil gleich wieder zu Benzylidenanilin vereinigten. Zurück blieb neben dem Wasser, das durch suspendierte Substanz getrübt war, eine harzige Masse. Das Wasser wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und im Scheide-

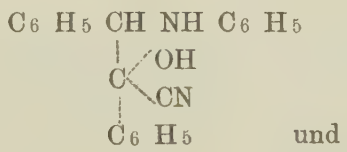
trichter von diesem getrennt. Aus dem Wasser wurden 3 gr roher Säure gewonnen. Die aetherische Lösung wurde mit dem Alkohol vereinigt, der zum Auskochen des hochschmelzenden Körpers verwandt worden war, und in dieser Mischung das bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene Harz unter Erwärmen gelöst. Dann wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert. Beim Erkalten schieden sich zwei verschiedene Körper ab, der eine in schwach gelb gefärbten Prismen, der andre in rosafarbenen dünnen Blättchen. In den meisten Lösungsmitteln waren beide gleich löslich. Methylalkohol löste indess nur die rosafarbenen leicht, die nach einmaligem Umkrystallisieren den Sm. P. 151 $^0$ zeigten. Der andre Körper schmolz nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bei 208 $^0$ und war dann farblos. Seine Menge betrug 9 gr. In der ersten Mutterlauge, welche das Harz noch enthielt, krystallisierte nach längerer Zeit ein bei 180 $^0$ schmelzender Körper aus, und durch Lösen des rückständigen Harzes in Aether und Ausfällen desselben mit Ligroin, wobei der in dem Harz enthaltene Körper frei wurde, gelang es noch, einen bei 120 $^0$ schmelzenden Körper zu isolieren. Diese beiden jedoch, wie der bei 151 $^0$ schmelzende, als Nebenprodukte der Reaktion entstehenden Körper waren in zu geringer Menge vorhanden, als dass sie für dieses Mal einer Untersuchung hätten unterzogen werden können.

Es wurde also die gehegte Vermutung, dass die Gegenwart von Benzaldehyd zur Entstehung der beiden indifferenten Körper notwendig sei, bestätigt. Dieselben entstanden auf die zuletzt geschilderte Art in beträchtlicher Menge und schon nach kurzem Kochen, während

nach der ersten Reaktionsweise zu ihrer Bildung ein 40-stündiges Kochen erforderlich gewesen war.

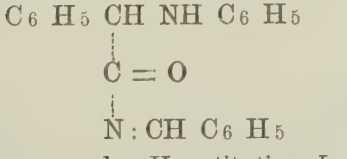
Nun konnte nach ihrer Entstehungsart unter Berücksichtigung ihrer Analysenzahlen entweder an das Benzylidenanilin zunächst Benzaldehyd angelagert und in zweiter Phase an das so entstandene Anilidobenzoin Blausäure angelagert worden sein, oder es war umgekehrt aus dem Benzilidenanilin zuerst unter Blausäureanlagerung das Nitril der Phenylanilidoessigsäure gebildet und hieran nach Analogie einer neuerdings von Em. Fischer[1]) publicierten Reaktion Benzaldehyd angelagert worden. Eine weitere Möglichkeit war die, dass der eine Körper die erste, der andere die zweite Entstehungsursache hatte und den Körpern folgende Konstitution zukam:

I.



und

II.



Ein Körper von der Konstitution I, musste sich aber verseifen lassen und eine Säure von entsprechender Zusammensetzung liefern, was bei keinem der Körper, weder mit Säuren (siehe unten: Spaltungen) noch mit Alkalien (siehe Umlagerungen) gelang. Ausserdem

[1]) Ber. 29, 207.

musste eine Aenderung der Reaktionsbedingungen ein Mittel an die Hand geben, um zu erkennen, ob thatsächlich zuerst Anilidobenzoin gebildet und hieran Blausäure angelagert wird. Die gleichen Jngredienzien mussten in dem Falle nämlich in der Kälte und mit weniger Cyankalium der Hauptsache nach Anilidobenzoin liefern und höchstens ganz geringe Mengen der beschriebenen Körper vom Sm. P. 208° und 249°.

---

**Einwirkung von Cyankali auf Benzylidenanilin und Benzaldehyd in der Kälte.**

Es wurden 90 gr Benzylidenanilin und 53 gr Benzaldehyd in 1 Liter Alkohol gelöst, mit 30 gr Cyankali in wässriger Lösung versetzt und nach gutem Durchschütteln in der Kälte stehen gelassen. Nach einigen Tagen färbte sich die Lösung rot, und es trat Krystallisation ein, die sich mehrere Tage hindurch vermehrte. Nach 14 Tagen wurden die Krystalle abgesogen, auf dem üblichen Wege vom Kali befreit und mit Alkohol ausgekocht (Ausbeute 26 gr). Der Schmelzpunkt der aus Nitrobenzol umkrystallisierten Substanz von 249° ergab, dass die Krystalle wiederum das Kalisalz des hochschmelzenden indifferenten Körpers gewesen waren. Die alkoholische Mutterlauge wurde wieder in Wasser gegossen und die Fällung, welche viel weniger verharzte, als die entsprechende der warmen Kondensation, noch einige Male durch Dekantieren mit Wasser gewaschen. Dann wurde mit Alkohol gekocht und filtriert. Die Lösung enthielt Schmieren, die mit Wasserdampf behandelt wurden. Auch nach längerer Zeit zeigten

die hierbei zurückbleibenden dickflüssigen Harze keine Neigung zur Krystallbildung und es gelang, weder den Körper vom Sm. P. 208° noch irgend welche andere Körper durch Lösungs- und Fällungsmittel zu isolieren.

Der in kochendem Alkohol unlösliche Rückstand aber schmolz unter Zersetzung sehr verschieden hoch (193—240°). Er wurde noch mehrfach mit Alkohol und mit Benzol gekocht, ohne dass viel gelöst oder eine Aenderung im Schmelzpunkt erzielt worden wäre Da offenbar eine Mischung vorlag, so wurden Lösungsversuche angestellt, die jedoch kein Resultat hatten, da beide Körper in den gewöhnlichen nicht sehr hoch siedenden Lösungsmitteln unlöslich waren. Die Substanz entwickelte beim Erhitzen im Röhrchen Blausäure, ein Beweis, dass man es mit einem Nitril zu thun hatte. Dieses wurde nun zu verseifen versucht. Es wurde der Rest mit 20 gr Aetzkali in 200 gr Alkohol gelöst und am Rückflusskühler gekocht. Es entwickelte sich viel Ammoniak. Nach 3-stündigem Kochen wurde in Wasser gegossen. Die Fällung lieferte nach der üblichen Behandlung 14 gr bei 249°, 4 gr (wohl erst durch Umlagerung entstandenen) bei 208° schmelzenden Körper und 10 gr Säure vom Sm. P. 194°, deren Nitril also in der Mischung neben dem bei 249° schmelzenden Körper vorgelegen hatte. Auf dasselbe wird später noch zurückgekommen werden. Das Fällungswasser der Kondensation in der Kälte selbst enthielt nur geringe Spuren von Säure.

Es war also bei der Reaktion durchaus kein Anilidobenzoin gefunden worden. Vielmehr entstanden ausser dem Nitril der Säure vom Sm. P. 194° die beiden

beschriebenen Körper, welche das Hauptprodukt der eigentlichen Reaktion sind und offenbar nicht erst in zweiter Phase durch Blausäureanlagerung an zuerst gebildetes Anilidobenzoin entstehen. Es findet mithin keineswegs ein der Benzoinreaktion analoger Vorgang statt.

Durch diese Erkenntnis gewann die zweite Möglichkeit der Entstehungsart der beiden Isomeren an Wahrscheinlichkeit, und durch die folgende Synthese wurde sie zur Gewissheit.

**Kondensation von Benzaldehyd mit dem Nitril der Phenylanilidoessigsäure.**

A. In der Wärme.

Das Nitril[1]) der Phenylanilidoessigsäure wurde dargestellt durch Zufliessenlassen der molekularen Menge absoluter Blausäure zu einer aetherischen Lösung von Benzylidenanilin unter Eiskühlung — letztere und die Verdünnung durch Aether ist wegen der sonst zu grossen Heftigkeit der Reaktion wünschenswert. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Nitril in weissen Krystallen zurück.

52 gr dieses Nitrils wurden mit 25 gr Benzaldehyd und 10 gr Aetzkali in 600 ccm 80-prozentigem Alkohol gelöst und 2 Stunden lang gekocht. Das Produkt wurde in Wasser gegossen und nach der wiederholt beschriebenen Reinigung durch Alkoholauskochungen in zwei Teile zerlegt. Das Unlösliche (22 gr) schmolz bei 247° und konnte durch Ueberführung mittelst

[1]) Ber. 11, 2031.

alkoholischen Kalis (siehe Umlagerungen) in den bei 208° schmelzenden als der höher (bei 249°) schmelzende der beiden indifferenten Isomeren identificiert werden. Die beim Erkalten des alkoholischen Filtrates sich ausscheidenden Krystalle (6 gr) schmolzen zunächst bei 204°, nach dem Umkrystallisieren bei 208°. In dem Fällungswasser war die Säure von dem Sm. P. 194° nachzuweisen; sie war indessen nur in geringer Menge (2 gr Rohprodukt) entstanden.

### B. In der Kälte.

Der gleiche Ansatz wie bei der zuletzt beschriebenen Reaktion wurde nach genügendem Durchschütteln in die Kälte gestellt. Schon nach wenigen Stunden war eine Krystallisation eingetreten. Als dieselbe beendet erschien, wurde filtriert und die Krystalle nach der üblichen Reinigung als das Kalisalz des hochschmelzenden Körpers erkannt. Die alkoholische Mutterlauge erzeugte eine weisse Fällung in Wasser, deren in Alkohol unlöslicher Teil noch zu dem hochschmelzenden Körper gehörte.

Das niedrig schmelzende Isomere konnte nicht gewonnen werden. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte nichts aus, und die nach dem Verdunsten abgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als unverändertes Nitril der Phenylanilidoessigsäure vom Sm. P. 85°. Zurück blieb eine geringe Menge Harz. Säure war nicht gebildet worden.

Durch diese Synthese war also für die Konstitution der beiden Isomeren die Formel eines durch die zweiwertige Benzylidengruppe substituierten Amides der Phenylanilidoessigsäure

$$C_6H_5CH(NHC_6H_5)\cdot CO\cdot N:CHC_6H_5$$

gegeben.

Die Isomerie[1]) der beiden Körper ist also stereochemischer Natur und beruht offenbar ähnlich wie bei den Oximen auf der verschiedenen Anordnung der doppelt an Stickstoff gebundenen Benzylidengruppe im Verhältnis zu den übrigen Gruppen des Moleküls.

Beide Körper sind sehr beständig. Der bei 208° schmelzende entsteht nur in der Wärme, der bei 249° schmelzende in der Wärme und in der Kälte. Der basische Charakter der Anilidogruppe ist offenbar durch die Anhäufung der negativen Radikale so sehr abgeschwächt, dass das Wasserstoffatom durch Kali ersetzt werden kann, und sich so die Bildung und die verhältnismässig grosse Beständigkeit des Kalisalzes erklärt.

Zur Erklärung der Konstitution der Säure vom Sm. P. 194° ist schon früher erwähnt worden, dass sie vermutlich durch Verseifung eines Blausäureanlagerungsproduktes eines der beschriebenen isomeren Körper entstände. Dieses Nitril war schon gefasst. Es lag nun nahe, eine Synthese auf einem analogen Wege zu versuchen.

---

**Einwirkung von Cyankalium auf das Nitril der Phenylanilidoessigsäure und Benzaldehyd.**

Es wurden 21 gr Phenylanilidoessigsäurenitril und 12 gr Benzaldehyd in Alkohol gelöst und hierzu

[1]) Siehe Seite 19.

10 gr Cyankalium in koncentrierter wässriger Lösung gegeben. Schon beim Schütteln erfolgte die Bildung von Krystallen. Am nächsten Tage wurde filtriert und mit Alkohol-Aether gewaschen. (Ausbeute 25 gr. Sm. P. 259° unter Zersetzung.) Die weisse Substanz wurde durch kalte verdünnte Säuren und Alkalien nicht verändert, entwickelte beim Erhitzen Blausäure und war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Trocknen färbte sie sich ein wenig geblich.

Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0,3032 gr Substanz gaben
0,8590 gr Kohlensäure und
0,1501 gr Wasser.

0,3159 gr Substanz gaben
35,4 ccm Stickstoff bei
18,0° Celsius und
729 mm Barometerstand.

Gefunden:
77,27 % C
5,50 % H
12,26 % N

Berechnet für $C_{22}$ $H_{19}$ $N_3$ O.
77,41 % C
5,57 % H
12,34 % N

Der Körper ist also das Nitril der bereits analysierten Säure nach seiner Bruttoformel; und in der That ging derselbe bei 2-stündigem Kochen mit alkoholischem Kali unter starker Ammoniakentwicklung in die Säure vom Sm. P. 194° über. Letztere schied sich aus der mit viel Wasser verletzten Lösung ihres

Kalisalzes auf Zusatz von Salzsäure aus. Der Niederschlag wurde filtriert, nochmals mit Kalilauge in Lösung gebracht und nach dem Abfiltrieren von ungelösten Teilen wiederum mit Salzsäure gefällt. Nach dem Waschen mit heissem Wasser wurde die Säure aus heissem Alkohol zweimal umkrystallisiert und schmolz dann bei 194 °.

**Acetylierung der beiden isomeren Körper vom Sm. P. 249 ° und 208 °.**

10 gr des reinen bei 249 ° schmelzenden Isomeren wurden mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Nach kurzem Kochen trat Lösung ein. Nach dem Erkalten hatten sich schöne farblose Krystalle abgeschieden. Die Mutterlauge enthielt nach dem Verdunsten nur geringe Mengen von Schmieren. Die Krystalle waren unlöslich in Methylalkohol und Aether, dagegen löslich in heissem Alkohol und heissem Benzol. Aus letzterem umkrystallisiert zeigten sie den Sm. P. 217 °.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgende Daten:

0,2183 gr Substanz gaben
15,6 ccm Stickstoff bei
18,0 Celsius und
730 mm Barometerstand.

Gefunden:
7,82 % N

Berechnet auf $C_{23}$ $H_{20}$ $N_2$ $O_2$:
7,87 % N

Das Acetylprodukt des niedriger schmelzenden Isomeren konnte nicht dargestellt werden. Der Körper

löste sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb eine ölige Schmiere mit kleinen Mengen von Krystallen zurück. Diese waren durch Digestion mit kaltem Alkohol gereinigt und schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 208 °. Durch Behandeln der Schmieren mit Aether gelang es eine geringe Menge von bei 216 ° schmelzendem Körper (Acetylprodukt des hochschmelzenden Körpers) zu erhalten. Was also verändert war, war identisch mit dem aus dem hochschmelzenden Körper entstandenen Acetylierungsprodukt, und durch Umlagerung aus dem niedrigschmelzenden (bei 208 °) entstanden. Der Rest war unveränderte Substanz.

Es wurde ferner versucht, im Nitrosoprodukt des bei 149 ° schmelzenden Körpers darzustellen, was jedoch nicht gelang. 5 gr des Körpers wurden in kochendem Eisessig gelöst und zu der dann lauwarm gewordenen Lösung die entsprechende Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung gegeben. Von dem hierdurch entstandenen Niederschlag wurde abfiltriert und derselbe mit Alkohol gekocht. Der nicht lösliche Teil (3 gr) schmolz bei 247 °. Aus dem Alkohol krystallisierte beim Erkalten der Körper vom Sm. P. 208 ° (1 gr), der offenbar durch die bereits erwähnte Umlagerung entstanden war. Das essigsaure Filtrat gab beim starken Verdünnen mit Wasser einen sehr geringen Niederschlag, der abfiltriert wurde und in kaltem Aether löslich war. Aus der ätherischen Lösung krystallisierte er in winzigen Würfeln. Möglicherweise ist dieser in völlig unzulänglicher Menge entstehende Körper das gesuchte Nitrosoprodukt.

**Spaltung der beiden Isomeren und der Säure vom Sm. P. 194° durch Salzsäure und Phenylhydrazin.**

7 gr des bei 208° schmelzenden Körpers wurden am Rückflusskühler so lange mit 20-procentiger Salzsäure gekocht, bis statt der Krystalle nur eine rotbraune harzige Masse zu bemerken war. Es entwickelte sich während dieses Processes Benzaldehyd, der in Oeltröpfchen an den Wandungen des Kühlers sich zeigte und durch den Geruch kenntlich war. Das Harz wurde abgeschieden und in einer Probe des salzsauren Filtrates Ammoniak nachgewiesen.

Dann wurde eingedampft. Es musste in dem Rückstande, wenn die bisher besprochenen Anschauungen richtig waren, ausser Chlorammonium, Phenylanilidoessigsäure vorhanden sein. Um diese von an ihre Anilidogruppe gebundener Salzsäure zu befreien, wurde der Rückstand mit einer ganz schwachen Lösung von Natriumacetat digeriert. Ein Teil des schmutzig braun gefärbten Rückstandes ging hierbei in Lösung, während ein noch stark gefärbter Rest und etwas heller gefärbte grünlich-weisse Flöckchen zurückblieben. Von diesem Ungelösten wurde abfiltriert und die Hälfte mit heissem Eisessig, der Rest mit heissem Alkohol gelöst. Die essigsaure Lösung war dunkelgrün, die alkoholische Lösung dunkelrot gefärbt, was Verunreinigungen zuzuschreiben war. Beide Lösungen wurden mit Tierkohle gekocht. Nach dem Erkalten der heiss filtrierten Lösungen schieden sich amorphe rote bis schwarze Niederschläge aus, die bei ca. 145° sich zusammenzogen und gegen 170° schmolzen. Sie wurden mit Ammoniak aufgenommen und von hierin unlöslichen Partikeln

abfiltriert. Die ammoniakalische Lösung, die noch immer ziemlich stark gefärbt war, wurde zur Entfernung überschüssigen Ammoniaks gekocht und dann mit Essigsäure versetzt. Die hierbei entstandene flockige Fällung von grünlich-weisser Farbe wurde in Eisessig unter Zusatz von ein wenig Alkohol gelöst, und beim Erkalten kamen weisse Krystalle heraus, welche sich nach zweimaligem Umkrystallisieren (zuerst aus Alkohol, dann aus Eisessig) und nach vollständigem Trocknen zwischen [1]) 173° und 176° sublimierten.

Das bei der Spaltung entstandene Harz wurde mit Ammoniak digeriert, die Lösung filtriert und zur Entfernung des Ammoniaks gekocht. Auf Zusatz von Essigsäure fiel ein Körper aus, der nach der gleichen Reinigung wie oben ebenfalls bei 173° zu sublimieren begann.

Der Körper von Sm. P. 249° wurde ganz analog behandelt und lieferte genau dieselben Spaltungsprodukte; es bedurfte indessen der doppelten Zeit zu seiner Spaltung und die Verharzung war beträchtlicher.

Die Säure vom Sm. P. 194° verhielt sich ebenfalls analog. Jedoch war bei ihrer Spaltung der Zusatz von etwas stärkerer Salzsäure nothwendig. In der salzsauren Lösung, die von dem gebildeten Harz abfiltriert wurde, konnte ausserdem Ameisensäure nachgewiesen werden.

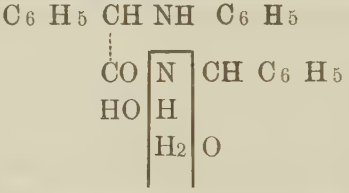
Die Einwirkung von Phenylhydrazin lieferte ähnliche Resultate. Die beiden Isomeren wurden mit Phenylhydrazin gemischt und bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Alkohol gekocht

---

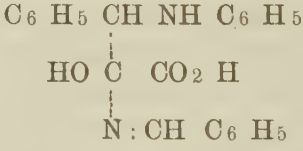
[1]) Ber. 15, 2031.

und filtriert. Aus der Lösung krystallisierte beim Erkalten eine beträchtliche Menge Benzylidenhydrazon[1]) aus (Sm. P. 153°).

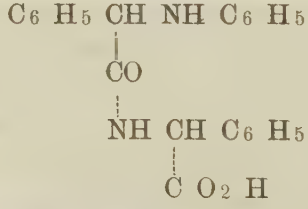
Die Spaltungsprodukte waren also die nach der Synthese und den Ueberlegungen, welche zu letzterer geführt hatten, die erwarteten, nämlich Benzaldehyd, Phenylanilidoessigsäure und Ammoniak. Die angenommene Konstitution ist hierdurch genügend gestützt und der Vorgang bei der Spaltung demnach folgender:



Für die Konstitution der Säure vom Sm. P. 194° ergiebt sich aus den Spaltungsvorgängen die folgende Formel als die wahrscheinlichste:



denn die andere in Betracht kommende Formel:



würde das Freiwerden des Benzaldehyds nicht erklären.

Die Konstitution des Nitrils dieser Säure ergiebt sich aus der der letzteren selbst.

[1]) Beilstein III, 979.

# Zusammenfassung.

Das Resultat der beschriebenen Untersuchungen ist folgendes:

1) Die aromatisch substituierte Base, Benzylidenanilin, wird durch Cyankalium nicht analog der Benzoinreaktion kondensiert, was nach dem Verhalten der aliphatisch substituierten Basen vom entsprechenden Typus, die die Aldolkondensation sehr leicht eingehen, zu erwarten gewesen wäre. Es entstehen vielmehr bei dem Versuche zwei isomere Verbindungen, die eine kompliciertere Struktur und Sauerstoffgehalt zeigen, sowie eine Säure.

2) Die gleichen Körper entstehen bei der Einwirkung von Cyankalium auf molekulare Mengen von Benzylidenanilin und Benzaldehyd.

3) Bei der Bildung der isomeren Verbindungen wird zunächst Blausäure an ein Molekül Benzylidenanilin angelagert, was aus der direkten Synthese der Körper aus Phenylanilidoessigsäurenitril und Benzaldehyd hervorgeht. Beider Konstitution ist die gleiche:

$$C_6H_5\,CH\,NH\,C_6H_5$$
$$CO$$
$$N{:}\,CH\,C_6H_5.$$

Sie sind also stereoisomer.

4) Cyankalium wirkt auf ein Gemisch molekularer Mengen von Benzaldehyd und Phenylanilidoessigsäurenitril nicht nur kondensierend, sondern auch Blausäure addierend. So entsteht das Nitril der Säure vom Sm. P. 194 °, und durch die Verseifung des ersteren diese selbst. Die Rolle, die das Cyankalium bei den Zwischenreaktionen spielt, geht aus der obigen Synthese gleichfalls hervor.